

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07D 243/08, A61K 7/13</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/38175</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. September 1998 (03.09.98)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/00986</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 20. Februar 1998 (20.02.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 07 545.2 26. Februar 1997 (26.02.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ROSE, David [GB/DE]; Am Eichelkamp 223, D-40723 Hilden (DE). HÖFFKES, Horst [DE/DE]; Carlo-Schmid-Strasse 113, D-40595 Düsseldorf (DE). MEINIGKE, Bernd [DE/DE]; Wuppertalstrasse 84 b, D-51381 Leverkusen (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, CZ, HU, JP, NO, PL, RU, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p>
<p>(54) Title: NOVEL 1,4-DIAZACYCLOHEPTANE DERIVATIVES AND THEIR USE IN HAIR OXIDATION DYES</p>		
<p>(54) Bezeichnung: NEUE 1,4-DIAZACYCLOHEPTAN-DERIVATE UND DEREN VERWENDUNG IN OXIDATION-SHAARFÄRBEMITTELN</p>		
<div style="text-align: center;"> <p>(1)</p> </div>		
<p>(57) Abstract</p> <p>1,4-diazacycloheptane derivatives of general formula (I), in which R¹, R², R³ and R⁴ independently represent hydrogen, a C₁₋₄ alkyl or hydroxyalkyl group or a C₂₋₄ dihydroxyalkyl group; X and Y independently represent hydrogen, chlorine, fluorine, a C₁₋₄ alkyl, hydroxyalkyl, aminoalkyl or alkoxy group, a C₂₋₄ dihydroxyalkyl group or an allyl group; and R⁵ and R⁶ independently represent hydrogen or a C₁₋₄ alkyl group. These derivatives form outstanding developer components for hair oxidation dyes.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>1,4-Diazacycloheptan-Derivate der allgemeinen Formel (I), in der R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff, eine C₁₋₄-Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe oder eine C₂₋₄-Dihydroxyalkylgruppe, X und Y unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff, Chlor, Fluor, eine C₁₋₄-Alkyl-, -Hydroxyalkyl-, -Aminoalkyl- oder -Alkoxygruppe, eine C₂₋₄-Dihydroxyalkylgruppe oder eine Allylgruppe und R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder eine C₁₋₄-Alkylgruppe, eignen sich hervorragend als Entwicklerkomponenten in Oxidationsfärbemitteln.</p>		

BEST AVAILABLE COPY

NEUE 1,4-DIAZACYCLOHEPTAN-DERIVATE UND DEREN VERWENDUNG IN OXIDATIONSHAARFÄRBEMITTELN

Die Erfindung betrifft neue Diazacycloheptan-Derivate, deren Verwendung zum Färben von Keratinfasern sowie diese Verbindungen enthaltende Färbemittel.

Für das Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, spielen die sogenannten Oxidationsfärbemittel wegen ihrer intensiven Farben und guten Echtheitseigenschaften eine bevorzugte Rolle. Solche Färbemittel enthalten Oxidationsfarbstoffvorprodukte, sogenannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus.

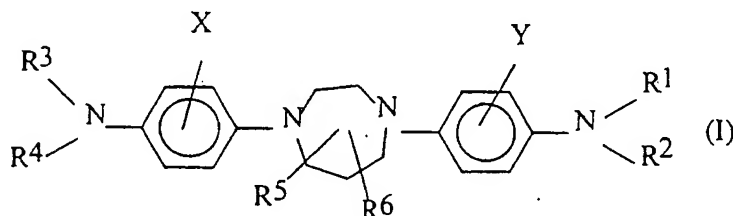
Gute Oxidationsfarbstoffvorprodukte müssen in erster Linie folgende Voraussetzungen erfüllen: Sie müssen bei der oxidativen Kupplung die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität und Echtheit ausbilden. Sie müssen ferner ein gutes Aufziehvermögen auf die Faser besitzen, wobei insbesondere bei menschlichen Haaren keine merklichen Unterschiede zwischen strapaziertem und frisch nachgewachsenem Haar bestehen dürfen (Egalisiervermögen). Sie sollen beständig sein gegen Licht, Wärme und den Einfluß chemischer Reduktionsmittel, z. B. gegen Dauerwellflüssigkeiten. Schließlich sollen sie - falls als Haarfärbemittel zur Anwendung kommend - die Kopfhaut nicht zu sehr anfärben, und vor allem sollen sie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein.

Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue Entwickler-Komponenten zu finden, die die an Oxidationsfarbstoffvorprodukte zu stellenden Anforderungen in besonderem Maße erfüllen.

Es wurde nun gefunden, daß bestimmte, bisher nicht bekannte 1,4-Diazacycloheptan-Derivate die an Entwicklerkomponenten gestellten Anforderungen in besonders hohem Maße erfüllen. So werden unter Verwendung dieser Entwicklerkomponenten mit den meisten bekannten Kupplerkomponenten brillante Farbnuancen, insbesondere im Braun- und Blau-Bereich, erhalten, die außerordentlich licht- und waschecht sind. Weiterhin zeichnen sich die erzielten Färbungen durch außerordentliche Kaltwellechtheit und Wärmestabilität, sowie durch eine hervorragende Egalisierung aus.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher

1,4-Diazacycloheptan-Derivate der allgemeinen Formel (I),



in der

- R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff, eine C_{1-4} -Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe oder eine C_{2-4} -Dihydroxyalkylgruppe,
- X und Y unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff, Chlor, Fluor, eine C_{1-4} -Alkyl-, -Hydroxyalkyl-, -Aminoalkyl- oder -Alkoxygruppe, eine C_{2-4} -Dihydroxyalkylgruppe oder eine Allylgruppe und
- R^5 und R^6 unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder eine C_{1-4} -Alkylgruppe.

Besonders hervorragend im Sinne der Erfindung geeignete Substanzen sind

- N,N'-Bis(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan,
- N,N'-Bis(4-amino-2-methyl-phenyl)-1,4-diazacycloheptan und
- N,N'-Bis(4-amino-3-methyl-phenyl)-1,4-diazacycloheptan.

Unter diesen Verbindungen sind wiederum N,N'-Bis(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan und N,N'-Bis(4-amino-3-methyl-phenyl)-1,4-diazacycloheptan bevorzugt.

Ein zweiter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der vorgenannten 1,4-Diazacycloheptan-Derivate als Entwickler-Komponente in Oxidationshaarfärbemitteln.

Ein dritter Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind schließlich Oxidationsfärbemittel zum Färben von Keratinfasern enthaltend Kupplerkomponenten und Entwicklerkomponenten in einem wasserhaltigen Träger, die als Entwickler-Komponente eines der vorgenannten 1,4-Diazacycloheptan-Derivate enthalten.

Unter Keratinfasern sind dabei Pelze, Wolle, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Obwohl die erfindungsgemäßen Oxidationsfärbemittel in erster Linie zum Färben von Keratinfasern geeignet sind, steht prinzipiell einer Verwendung auch auf anderen Gebieten, insbesondere in der Farbphotographie, nichts entgegen.

Die erfindungsgemäßen Oxidationsfärbemittel enthalten die erfindungsgemäßen Entwickler-Komponenten und können gewünschtenfalls noch weitere Entwickler-Komponenten sowie Kuppler-Komponenten enthalten. Bezüglich der weiteren Entwickler- und Kupplerkomponenten wird auf die zu Beginn der Beschreibung aufgeführten Substanzen verwiesen, die bevorzugte weitere Farbstoffkomponenten darstellen.

Besonders bevorzugte Kupplerkomponenten sind 1-Naphthol, Resorcin, 1,3-Bis(2,4-diaminophenoxy)propan, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 4-Chlorresorcin, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-Methyl-resorcin, 2-Methyl-5(2-hydroxyethylamino)-phenol, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-pyridin.

Diese weiteren Entwickler- und Kupplerkomponenten werden üblicherweise in freier Form eingesetzt. Bei Substanzen mit Aminogruppen kann es aber bevorzugt sein, sie in Salzform, insbesondere in Form der Hydrochloride und Sulfate, einzusetzen.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel enthalten sowohl die Entwicklerkomponenten als auch die Kupplerkomponenten bevorzugt in einer Menge von 0,005 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Oxidationsfärbemittel. Dabei werden Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten im allgemeinen in etwa molaren Mengen zueinander eingesetzt. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erwiesen hat, so ist ein gewisser Überschuß einzelner Oxidationsfarbstoffvorprodukte nicht nachteilig, so daß Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten in einem Mol-Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 3, insbesondere 1:1 bis 1:2, enthalten sein können.

Direktziehende Farbstoffe sind üblicherweise Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole. Bevorzugte direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, Hydroxyethyl-2-nitrotoluidin, Pikraminsäure, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure und 2-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol. Die erfindungsgemäßen

Basel, 1986, sowie das „Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe“, herausgegeben von der Europäischen Gemeinschaft, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel werden die Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einen geeigneten wasserhaltigen Träger eingearbeitet. Zum Zwecke der Haarfärbung sind solche Träger z.B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, z.B. Shampoos, Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel können weiterhin alle für solche Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Färbemittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

• lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine $\text{-COO}^{(-)}$ - oder $\text{-SO}_3^{(-)}$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminoethyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_{8-18} -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH - oder $\text{-SO}_3\text{H}$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C_{12-18} -Acylsarcosin.

Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykoethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykoethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,

...

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepantex® vertriebenen Dialkylammoniummethosulfate und Methyl-hydroxyalkyldialkoyloxyalkyl-ammoniummethosulfate.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat®100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingegengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingegengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

...

- Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine und Zink Omadine,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothensäure, Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Cholesterin,
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N_2O , Dimethylether, CO_2 und Luft sowie
- Antioxidantien.

Die Bestandteile des wasserhaltigen Trägers werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel in für diesen Zweck üblichen Mengen eingesetzt; z.B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt.

Die oxidative Entwicklung der Färbung kann grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt an menschlichem Haar gewünscht ist. Als Oxidationsmittel kommen Persulfate, Chlorite und insbesondere Wasserstoffperoxid

...

Beispiele

1. Synthesebeispiele

1.1. Synthese von N,N'-Bis(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan · 4 HCl

1. Stufe: N,N'-Bis(4-nitrophenyl)-1,4-diazacycloheptan

Eine Mischung, bestehend aus 22 g 1,4-Diazacycloheptan, 28,2 g p-Fluornitrobenzol und 300 ml Ethanol, wurde im Autoklaven 6 Stunden auf 150 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der ausgefallene Feststoff abgesaugt. Das Produkt fiel in Form gelber Kristalle mit einem Schmelzpunkt von > 310 °C an.

2. Stufe: N,N'-Bis(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan · 4HCl

14,8 g des Produktes aus Stufe 1 wurden in 300 ml Ethanol/Wasser-Mischung (1:1) suspendiert. Danach wurde mit einem Wasserstoffdruck von 20 atm. unter Verwendung eines üblichen Katalysators (Palladium auf Kohle) bei einer Temperatur von 50°C hydriert, bis keine Wasserstoffaufnahme mehr erfolgte. Nach dem Abkühlen wurde der Katalysator abfiltriert, die Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert und bis zur Trockne eingedampft. Das Produkt fiel in Form hell-violetter Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 196 °C (Zers.) an.

2.1. Synthese von N,N'-Bis(4-amino-2-methyl-phenyl)-1,4-diazacycloheptan·4HCl

1. Stufe: N,N'-Bis(4-nitro-2-methyl-phenyl)-1,4-diazacycloheptan

Eine Mischung, bestehend aus 7,9 g 1,4-Diazacycloheptan, 24,1 g 2-Fluor-5-nitro-toluol und 300 ml Ethanol, wurde im Autoklaven 6 Stunden auf 150 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der ausgefallene Feststoff abgesaugt. Das Produkt fiel in Form gelber Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 154 °C an.

2. Stufe: N,N'-Bis(4-amino-2-methyl-phenyl)-1,4-diazacycloheptan · 4 HCl

Lorol [®] techn. ¹	4,0
Texapon [®] N 28 ²	40,0
Dehyton [®] K ³	25,0
Eumulgin [®] B 2 ⁴	1,5
destilliertes Wasser	12,5

¹ C₁₂₋₁₈-Fettalkohol (HENKEL)

² Natriumlaurylethersulfat (ca. 28 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Sodium Laureth Sulfate) (HENKEL)

³ Fettsäureamid-Derivat mit Betainstruktur der Formel
 $R-CONH(CH_2)_3N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$ (ca. 30 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung Cocoamidopropyl Betaine) (HENKEL)

⁴ Cetylstearylalkohol mit ca. 20 Mol EO (CTFA-Bezeichnung: Cetareth-20) (HENKEL)

Auf Basis dieser Creme wurde dann folgende Haarfärbecremeemulsion hergestellt:

Cremebasis	50,0
Entwicklerkomponente	7,5 mmol *
Kupplerkomponente	7,5 mmol *
Na ₂ SO ₃ (Inhibitor)	1,0
(NH ₄) ₂ SO ₄	1,0
konz. Ammoniaklösung	ad pH 10
Wasser	ad 100

* sofern nicht anders vermerkt

Kuppler-Komponenten

- 1-Naphthol (K1)
- Resorcin (K2)
- 2-Methyl-5-aminophenol (K3)
- 1,3-Bis(2,4-diaminophenoxy)propan (K4)
- 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol (K5)
- 3-Amino-6-methoxy-2-methylaminophenol (K6)
- 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol (K7)
- 2-Amino-3-hydroxy-pyridin (K8)
- 4-Chlorresorcin (K9)
- 2,4-Diaminophenoxyethanol (K10)
- 2,6-Dimethyl-3-amino-phenol (K11)
- 2,4-Dichlor-3-amino-phenol (K12)
- 3,4-Methylenedioxy-phenol (K13)
- 2-Methyl-resorcin (K14)
- m-Aminophenol (K15)
- 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-phenol (K16)
- 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin (K17)
- 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-pyridin (K18)
- 1-Methoxy-2-amino-4-(2-hydroxyethylamino)-benzol (K19)
- 2,6-Bis(2-hydroxyethylamino)-toluol (K20)
- 1,7-Dihydroxynaphthalin (K21)
- 2,7-Dihydroxynaphthalin (K22).

Es wurden folgende Ausfärbungen gefunden:

Entwickler	Kuppler	Nuance des gefärbten Haares	Intensität
E1	K1	lasurblau	sehr intensiv
E2	K1	graumagenta	sehr schwach
E1	K2	dunkelbraun	intensiv

...

E1+E10 ^a K20	schwarzblau	intensiv
E1+E11 ^a K2+K15 ^a	blaugrau	intensiv
E1+E8 ^a K4+K9 ^a	marineblau	intensiv
E1+E10 ^a K11+K21 ^a	dunkelviolett	intensiv
E1+E12 ^a K18+K22 ^a	nordischblau	intensiv
E1+E6 ^a		
+E13 ^a K3 ^b	dunkelrubin	intensiv

^a jeweils 0,375 mmol

^b 0,113 mmol

5. 1,4-Diazacycloheptan-Derivate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus N,N'-Bis(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan und N,N'-Bis(4-amino-3-methyl-phenyl)-1,4-diazacycloheptan ausgewählt sind.
6. Verwendung von 1,4-Diazacycloheptan-Derivaten nach einem der Ansprüche 1 bis 5 und deren wasserlöslichen Salzen als Entwickler-Komponente in Oxidationshaarfärbemitteln.
7. Oxidationsfärbemittel zum Färben von Keratinfasern, enthaltend Kuppler-Komponenten und Entwickler-Komponenten in einem wasserhaltigen Träger, dadurch gekennzeichnet, daß es als Entwickler-Komponente ein 1,4-Diazacycloheptan-Derivat nach einem der Ansprüche 1 bis 5 enthält.
8. Oxidationsfärbemittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es als Kuppler-Komponente 1-Naphthol, Resorcin, 1,3-Bis(2,4-diaminophenoxy)propan, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 4-Chlorresorcin, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-Methyl-resorcin, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-phenol, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-pyridin enthält.
9. Oxidationsfärbemittel nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß es neben den 1,4-Diazacycloheptan-Derivaten mindestens eine weitere Entwickler-Komponente enthält.
10. Oxidationsfärbemittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die weitere Entwickler-Komponente ausgewählt ist aus 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 1-(2-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, 3-Methyl-p-aminophenol, 2-Aminomethyl-p-aminophenol und 1,3-N,N'-Bis(2'-hydroxyethyl)-N,N'-bis(4'-amino-phenyl)-diamino-1,3-propan-2-ol.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/00986

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07D243/08 A61K7/13

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 008 079 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 20 February 1980 see the whole document ---	1-12
P, A	WO 98 01434 A (HANS SCHWARZKOPF GMBH) 15 January 1998 see the whole document -----	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 June 1998

Date of mailing of the international search report

18/06/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Allard, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In. tionales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00986

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07D243/08 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07D A61K -

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 008 079 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 20. Februar 1980 siehe das ganze Dokument ----	1-12
P,A	WO 98 01434 A (HANS SCHWARZKOPF GMBH) 15. Januar 1998 siehe das ganze Dokument -----	1-12



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Juni 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/06/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Allard, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00986

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 8079 A	20-02-1980	DE 2834605 A	28-02-1980
		AT 372946 B	25-11-1983
		DK 299379 A	08-02-1980
		FI 792244 A,B,	08-02-1980
<hr/>			
WO 9801434 A	15-01-1998	DE 19728335 A	08-01-1998
<hr/>			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.